

(19)



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

AT 404 099 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2209/96

(22) Anmeldetag: 18.12.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1998

(45) Ausgabetag: 25. 8.1998

(51) Int.Cl.⁶ : **B01J 20/26**
B01J 20/28, 20/30, 20/32,
//G01N 30/48, B01D 59/22

(73) Patentinhaber:

BUCHMEISER MICHAEL RUDOLF MAG. DR.
A-6020 INNSBRUCK, TIROL (AT).
BONN GÜNTHER KARL MAG. DR.
A-6170 ZIRL, TIROL (AT).

(54) POLYMERES TRENNMATERIAL

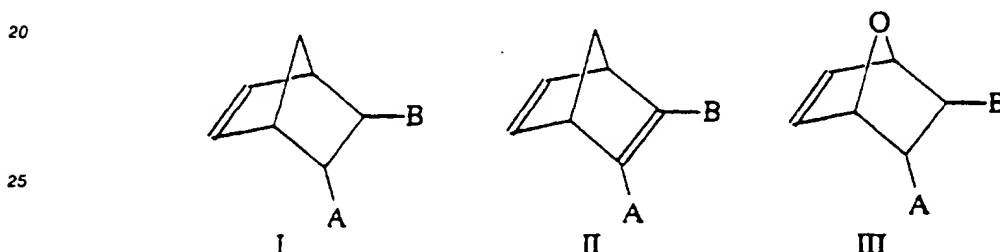
(57) Beschrieben wird die Verwendung von Polymeren oder Copolymeren von Norbornenen, 7-Oxanorbornenen oder Norbornadienen (Verbindungstyp I-III) als Trennmateriale in Trennverfahren wie der Chromatographie, Festphasenextraktion oder Elektrophorese, aber auch in der Luft- und Abwasseraufbereitung.

AT 404 099 B

Auf dem Gebiet der Trennverfahren sind heute bereits eine Vielzahl von Trägern bekannt. Sie basieren im wesentlichen auf anorganischen Materialien wie Silica, Glas, Alox, Titandioxid, Zirkondioxid, sowie auf organischen Materialien wie Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB) und diversen Acrylaten. Um diese Materialien für die unterschiedlichsten Applikation zugänglich zu machen, werden sie im allgemeinen nachderivatisiert. Diese Syntheseschritte sind wie alle heterogen geführten Synthesen nicht nur schwer kontrollier- und reproduzierbar, sondern sind überdies auf eine enge Zahl von Funktionalitäten beschränkt. Als Konsequenz dieser meist schlechten Charakterisierbarkeit ist ein Design dieser Materialien, das auf den jeweiligen Einsatz abzielt, wenn überhaupt nur schwer möglich, womit sich ein Austesten dieser rein auf empirischer Ebene abspielt.

Um gezielt Struktur-Effizienz-Beziehungen herstellen und somit ein Vordesign solcher Materialien durchführen zu können, bedurfte es eines neuen Konzepts. Nicht die Nachderivatisierung bestehender Systeme, sondern der Aufbau solcher unter Verwendung vorfunktionalisierter Bausteine erschien als die effizienteste Lösung des Problems. Zur Verwirklichung dieses Konzepts ist jedoch eine leistungsfähige, reproduzierbare, steuerbare und funktionalitätstolerante Polymerchemie nötig.

Es ist bekannt, daß Verbindungen des Typs I-III durch Initiatorsysteme auf der Basis der Schrock-Carbene bzw. Schrock Carbine polymerisiert werden können (R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 158; US 5142073 A; US 4727215; US 4681956; WO 9604289 A1; WO 9320111 A2).



Verbindungen des Typs I - III sind teilweise literaturbekannt (Sauer, J. *Angew. Chem.* 1966, 78, 233; Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann. Chem.* 1928, 460, 98; Cope, A. C.; Ciganek, E.; LeBel, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 2799; Diels, O.; Alder, K. *Chem. Ber.* 1929, 62, 554; Mowry, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 573; Woodward, R. B.; Baer, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 1161; Brion, F. *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 5299-5302; Robinson Jr, J. C.; Snyder, H. R.; Drake, N. L.; Draper, D. *Org. Synth. Coll. Vol. III* 1955, 520; Haslam, E. *Tetrahedron* 1980, 36, 2409; Schenker *Angew. Chem.* 1961, 73, 81) bzw. können sehr einfach stereoselektiv durch Diels-Alder Reaktionen mit oder ohne anschließender Weiterderivatisierung hergestellt werden.

Weiters ist bekannt, daß diese modernen Initiatorsysteme funktionalitätstolerant gestaltet werden können (R. H. Grubbs et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 960; *ibid.*, 1988, 110, 7542).

Des weiteren ist bekannt, daß Bisorbornadiene und Bisorbornene zur Synthese vernetzter Systeme geeignet sind (Bazan, G. C.; Schrock, R. R. *Macromolecules* 1991, 24, 817).

Die aus einer solchen Polymerisation resultierenden funktionellen Polymere waren bis dato aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften (löslich oder ölig, unlöslich amorph) und ihres molekularen Aufbaues nicht für den Einsatz in den Trennverfahren geeignet und wurden daher auf diesem Gebiet nicht verwendet.

Die Erfindung geht von der Überlegung aus, daß die beschriebenen Polymere in eine Form gebracht werden können; in der sie selbst die Struktur des Trägermaterials bilden, insbesondere in der Form diskreter Partikel, oder daß sie als wirksamer Überzug für Teilchen verwendet werden können, welche dem System die gewünschten physikalischen Eigenschaften verleihen. Kern der Erfindung ist somit die Verwendung von Polymeren oder Copolymeren von Norbonenen, 7-Oxanorbonenen oder Norbornadienen (Verbindungstyp I-III) als Trennmaterial in Trennverfahren wie der Chromatographie, Festphasenextraktion oder Elektrophorese, aber auch in der Luft- und Abwasseraufbereitung.

Die Ausgestaltung der erfindungsgemäß verwendeten Polymere erfolgt in zwei Richtungen: einerseits geht es darum, durch entsprechende Wahl des Monomers eine bestimmte Trennfunktion sicherzustellen, andererseits darum, insbesondere durch das Ausmaß der Vernetzung die physikalischen Eigenschaften der Polymere so zu steuern, daß sie für die Verwendung in einem Trennverfahren geeignet sind.

Die Polymeren können auf mehrere Arten in eine für die Trennverfahren geeignete Form gebracht werden. So können unter Verwendung geeigneter "Quervernetzer", das sind Verbindungen mit mindestens zwei Ring-Öffnungs-Metathese-aktiven Gruppen, im Zuge einer Suspensions- oder Massepolymerisation

teilchenförmige, funktionalisierte Partikel mit definierter Größe, spez. Oberfläche und Funktionalität hergestellt werden. Diese 3-dimensionalen Netzwerke unterschiedlichen Vernetzungsgrades (= Verhältnis funktionelles Monomer : Quervernetzer) können hierbei als A-B-, B-A- Blockpolymere (A = funktionelles Monomer, B = Quervernetzer) bzw. *random*-Polymere synthetisiert werden. Ein signifikanter Vorteil der hier
 5 verwendeten Polymerisationsart liegt darin, daß die Polymerisationen meist "lebend" geführt werden können. "Lebend" heißt in diesem Zusammenhang, daß keine Kettenübertragungen, Kettenabbrüche erfolgen bzw. daß die Initiierung der Polyreaktion praktisch gleichzeitig stattfindet. Dies wiederum garantiert eine reproduzierbare Funktionalitätsdichte (= Kapazität).

Die im Zuge der Polyreaktion hergestellten, funktionellen Polymeren stellen nun für den oben beschriebenen Einsatzbereich verwendbare Materialien dar, wenn sie entsprechend ihres Löslichkeitsverhaltens
 10 synthetisiert, verarbeitet bzw. mit anderen Materialien (s.u.) kombiniert werden. Desweiteren konnte festgestellt werden, daß der lebende Charakter der Polyreaktion bei den untersuchten Systemen auch dann erhalten bleibt, wenn unlösliche Produkte auftreten. Somit ergibt sich die einzigartige Möglichkeit, gezielt zu funktionellen Polymeren zu gelangen, deren makroskopische Eigenschaften (Löslichkeit, Teilchengröße,
 15 Funktionalität, Kapazität (= Funktionalitätsdichte), Quellverhalten, Benetzbarkeit) lediglich durch die Art der verwendeten Monomere bzw. über die Stöchiometrie der Reaktanden gesteuert wird. Sämtliche Nachderivatisierungen an fertigen Polymeren entfallen somit, was neben einer nahezu uneingeschränkten Vielzahl an polymerisierbaren funktionellen Monomeren zu einer bisher unerreichten Definiertheit und vor allem Reproduzierbarkeit in der Synthese führt. Neben der Massepolymerisation eignen sich im Zuge einer Suspensionspolymerisation als Reaktionsmedium Lösungsmittel wie z. B. verzweigte und nicht verzweigte C₄ - C₁₀
 20 Alkane, Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Xylol, halogenierte Lösungsmittel wie Chloroform, Methylenchlorid, Trichlorethan aber auch Alkohole und Wasser.

Die so erhaltenen Polymeren können auf mehrere Arten eingesetzt werden. So liefert z. B. die Polymerisation von *endo,endo*-[2.2.1]Bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid mit dem Initiator Mo(N-
 25 2,6-i-Pr₂-C₆H₃)(CHCM₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂ und anschließender Quervernetzung mit *exo-trans-exo*-Pentacyclo-[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien in den angegebenen Verhältnissen in Methylenchlorid teilchenförmigen, unlöslichen Polymeren. Diese werden durch anschließende Hydrolyse in Carboxylat-substituierte Polymerteilchen überführt, deren Einsatzgebiet auf dem Gebiet der Probenkonzentration, Abwasserreinigung und Luftreinigung liegt.

Unter Verwendung geeigneter funktioneller Monomere konnten unerwarteterweise auch in leicht quervernetzten Zustand lösliche bzw. teilweise lösliche Polymere hergestellt werden. Diese können z.B. auf
 30 geeignetem Trägermaterial (Polystyrol-Divinylbenzol, Silika, Zirkon, Rutil, Anatas, Glas) im Zuge eines statischen Coatings aufgebracht und wiederum für die erwähnten Applikationen eingesetzt werden.

Es ist bekannt, daß lebende Ring-Öffnungs-Metathesepolymerisationen unter Verwendung der Molybdänkatalysatoren mit einem Aldehyd in einer Wittig-artigen Reaktion terminiert werden können (z. B. G. Bazan, R. R. Schrock, E. Khosravi, W. J. Feast, V. C. Gibson, *Polymer Commun.* **1989**, *30*, 258).
 35 Überraschenderweise wurde die Möglichkeit gefunden, diese lebenden, d. h. noch immer polymerisationsaktiven Polymerketten mit einem polymergebundenen Aldehyd zu terminieren. Einen solchen stellen Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB)-Teilchen unterschiedlicher Größe und Porosität dar, die in einem einfachen Syntheseschritt poly-formyliert wurden. Dies ist einerseits durch die Reaktion des Polylithiumsalzes (J. H. G. Steinke, S. A. Haque, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **1996**, *29* (19), 6081; L. Lochmann, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1767) des PS-DVB mit Dimethylformamid oder Ethylformiat, andererseits über eine Gattermann bzw. Gattermann-Koch Synthese (z. B. W. E. Truce, *Organic Reactions*, **1957**, *9*, 37) an PS-DVB möglich. Die Terminierungsreaktion (= kovalentes coating) zwischen lebenden Polymeren
 40 und PS-DVB-polyaldehyd führt somit zu Pfropfpolymeren, d.h. sie liefert somit PS-DVB-geträgerte lineare oder quervernetzte Polymere mit den diversen, oben angesprochenen Funktionalitäten. Diese können unter Berücksichtigung des Teilchendurchmessers, der Teilchenverteilung bzw. Porosität als stationäre Phasen für diverse Anwendungen verwendet werden:

Trägermaterialien mit Teilchendurchmessern von wenigen Mikrometern (1-20 µm) stellen somit potentielle stationäre Phasen z. B. für die HPLC, HPIC, chirale Chromatographie sowie Elektrochromatographie
 50 dar.

Werden Partikel im sub-Mikrometerdurchmesser verwendet, besteht der einmalige Zugang zu derivatisierten Teilchen zur Belegung von Kapillaren, die u. a. vor allem im Bereich der Kapillarelektrophorese eingesetzt werden können. Zum Zweck des Kapillar-coatings können auch "in column" Polymerisationen
 55 bewerkstelligt werden. Als weitere Möglichkeit kommt das statische Coaten der Kapillarinnenwände mit funktionellen Präpolymeren in Frage.

Werden Trägermaterialien mit größerem Teilchendurchmesser (z.B. PS-DVB, 220-440 mesh) zur Oberflächenbelegung nach den oben geschilderten Verfahren (lösliche Polymere bzw. Ankergruppen)

verwendet, können diese für präparative Trennungen z. B. auf dem Gebiet der chiralen Chromatographie sowie ebenfalls zur Festphasenextraktion, Luft- und Wasseraufbereitung herangezogen werden. Beispiele für mögliche chirale Monomere finden sich im experimentellen Teil.

Die nachfolgenden, besonders günstigen Synthesebeispiele und exemplarischen Applikationen sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

- M_w = gewichtsmittlere Molmasse in g/mol
- 10 M_n = zahlenmittlere Molmasse in g/mol
- M_p = Peakmolekulargewicht
- M_w/M_n Molmassenverteilung (ermittelt mittels Gelpermeationschromatographie)
- GPC = Gelpermeationschromatographie
- $^1\text{H-NMR}$ = Protonenresonanzspektroskopie
- 15 $^{13}\text{C-NMR}$ = Kohlenstoffresonanzspektroskopie
- δ = chemische Verschiebung in ppm (parts per million)
- IR = Infrarotspektroskopie; ν = Wellenzahl (cm^{-1})
- PS-DVB = Polystyrol-Divinylbenzol
- SPE = Festphasenextraktion (solid-phase extraction)
- 20 recovery = Wiederfindung der Analyten
- s = relative Standardabweichung
- [I] = Initiatorkonzentration
- [M] = Konzentration an funktionellem Monomer
- [CL] = Konzentration an Quervernetzer

25

Experimentelles

I. **Synthetischer Teil.** Alle Experimente wurden, falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, mit Standard Schlenk Technik unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Pentan, p. a., Diethylether ÖAB, THF (Tetrahydrofuran) p. a., DME (Dimethoxyethan) p. a. und Toluol ÖAB wurden unter Argon von Natrium-Benzophenonketyl abdestilliert. Dichlormethan wurde von CaH_2 unter Argon abdestilliert. Käufliche Edukte bzw. Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Andere Edukte (*Exo-trans-exo-pentacyclo*[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien (PCTD), *endo*, *endo*-[2.2.1]Bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid und der Initiator, $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{CHCMe}_2\text{Ph}(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$) wurden nach Literaturangaben (J. K. Stille, D. A. Frey, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 4273; J. Mantzaris, E. J. Weissberger, J. Org. Chem., 1974, 39, 726; J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Liechtenstein, R. R. Schrock, J. Organomet. Chem., 1993, 459, 185) synthetisiert und mittels NMR auf ihre Reinheit hin überprüft.

II. **Analytischer Teil.** Die NMR Daten wurden im angegeben Lösungsmittel bei 25 °C auf einem Bruker AM 300 bzw. Varian EM 360L aufgenommen und sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz angeführt. Die IR-Spektren wurden auf einem Midac FT-IR aufgenommen. Die GC-MS Experimente wurden auf einem Fisons GC-MS System (GC 8000 Series, MD 800) durchgeführt. Die Bestimmung der spez. Oberfläche mittels BET Mehrpunktmethode erfolgte auf einer Quantachrome/NOVA 2000. Probenvorbereitung: Ausheizen bei 60 °C, 2 Stunden. Analysegas: Stickstoff 5.0.

III. **Festphasenextraktion (SPE).** Für die SPE Experimente wurden 1 ml Filtersäulen mit 20 μm Polypropylen Fritten (IST, Isolute Accessories) verwendet. Die Menge und Art des eingesetzten Polymers wird jeweils in den Tabellen angegeben.

50 **Beispiel I**

Poly(*exo-trans-exo*-Pentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien)

Folgende Vorgangsweise ist typisch: Zu einer Lösung von *exo-trans-exo-pentacyclo*[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien) (PCTD, 1.0 g, 6.3 mmol), gelöst in 50 ml Methylenchlorid wird unter Rühren (300 rpm) $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (50 mg, 65.3 μmol) gegeben. Augenblicklich tritt Polymerisation ein und das entstandene, quervernetzte Polymer präzipitiert aus der Lösung. Nach 5 Minuten wird filtriert (G4-Fritte), der Rückstand mit Methylenchlorid p.a. gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute:

- quantitativ. Im weiteren wird dieses Polymer als "underivatisiertes Polymer" bezeichnet. FT-IR: 2920 vs, 2850 vs, 1660m, 1450 m, 1340 m, 1250 w, 965 s, 733vs. Teilchengröße: 20-40 μm . Spezifische Oberfläche: 30.0 m^2/g . Benetzbar mit Wasser: Methanol = 80 : 20 (v/v). Wird im gleichen Mol-Verhältnis anstelle von $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2)(\text{CHCM}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{CH}_2$ in Toluol verwendet, so beträgt die spez. Oberfläche 153.1 m^2/g . Die Aufarbeitung ist analog, mit Ausnahme, daß die Reaktionslösung, die das stark gequollene, poröse Polymer enthält, nach beendeter Synthese vorerst mit 50 ml Pentan versetzt wird. Ausbeute: quantitativ. Die so erzeugten Polymere zeigen eine Teilchenverteilung von 20-40 μm , jedoch aufgrund ihrer erhöhten Porosität ein gesteigertes Quellverhalten.

10 Beispiel II

Poly(endo, endo-[2.2.1]bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid)-quervernetzt

- 1.) Diels-Alder Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Cyclopentadien: endo,endo-Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid (O. Diels, K. Alder, Chem. Ber., 1929 62, 554): Maleinsäureanhydrid (7 g, 71 mmol) wurde in ca. 50 ml Ether gelöst, unter Eiskühlung wurde langsam Cyclopentadien (9.4 g, 140 mmol) zu dieser Lösung zugegeben. Nachdem die Lösung für ca. 3 Stunden unter Eiskühlung gerührt wurde, wurde die Kühlung entfernt und es wurde für ca. 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Das bei der Reaktion gebildete Produkt wurde mittels Schlenkfiltration abfiltriert und 2 mal mit trockenem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9.3 g (80 % d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ 5.84 ("t", $J = 1.8$, $\text{C} = \text{CH}$), 2.82 (m, 2 H, CH), 2.31 (dxd, 2 H, $J_1 = 2.6$, $J_2 = 1.4$, CHCO), 1.06 (dxt, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 1.4$, CHH), 0.67 (d, $J_1 = 9.0$, CHH), $^{13}\text{C-NMR}$ δ 171.5 (CO), 135.6 ($\text{C} = \text{C}$), 53.2 (CH_2), 47.2 (CH), 46.2 (CH).

2.) Polymersynthese

- Folgende Vorgangsweise ist typisch für alle A-B-Blockpolymere: Der in situ dargestellte Initiator $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2)(\text{CHCM}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (250 mg, 0.33 mmol, I) wurde unter konstantem Rühren (300 rpm) zu einer Lösung des funktionellen Monomeren (2.2 g, 13.4 mmol, II) in Methylenchlorid (300 ml) zugefügt. Die klare, gelbe Lösung wird innerhalb weniger Sekunden trüb. Nach sechsstündigem Rühren (330 rpm) wird der Quervernetzer (4.6 g, 29.1 mmol, III) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird weitere 6 Stunden gerührt (300 rpm), anschließend wird Benzaldehyd (2 ml, 20 mmol) oder Ferroceninaldehyd (0.5 g, 2.34 mmol) zugesetzt, um die Polymerisation zu terminieren. Nach weiterem vierstündigen Rühren wird das fertige Polymer abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 6.8 g (100%). Kapazität berechnet.: 3.9 mmol/g; gefunden 3.75 mmol/g (96.2 % Zugänglichkeit). Für die Darstellung der B-A-Blockpolymere wird die Polyreaktion lediglich mit dem Quervernetzer begonnen und anschließend mit dem funktionellen Monomeren fortgesetzt. Die jeweiligen Polymerisationszeiten bleiben gleich. Im folgenden (Tabelle 1) sind die nach obiger Vorschrift hergestellten Materialien und ihre charakteristischen Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 1

Carbonsäure-funktionalisierte Harze								
Harz	Molverh. (II/I)	Bettvolumen [ml/g]	Quellen %	Kapazität gefunden (X)	Kapazität berechnet (Y)	Zugänglichkeit (%) (X/Y)	spez. Oberfl. m^2/g	Ausbeute (%) $^{\text{c}}$
A ^{a)}	75	6.4	144	7.30	7.60	96.0	30.2	100
B ^{b)}	28	4.2	212	3.55	5.78	61.4	31.3	95
C ^{a)}	34	4.7	136	3.75	3.95	95.0	14.0	100
D ^{b)}	7	7.6	221	0.50	0.69	72.5	10.0	95
E ^{a)}	22	5.6	164	3.13	3.32	94.3	24.1	100

^{a)} A-B-Blockcopolymer (A = funktionelles Monomer, B = Quervernetzer),

^{b)} B-A-Blockcopolymer,

^{c)} Konditioniert in Methanol : Wasser = 20 : 80 (v/v),

- ^{*)} bezogen auf recycliertes Monomer. Durchschnittliche Teilchengröße $40 \pm 10 \mu\text{m}$. Benetzbar mit Wasser.

Charakterisierung der Präpolymeren

Poly(endo,endo-[2.2.1]bicyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid)₁₀ Trotz der hohen Unlöslichkeit des Polyanhydrides in allen gängigen organischen Lösungsmitteln können analytische Daten (GPC-Daten, ¹H-NMR) über kurzkettige Oligomere ($M_w < 2500$) gewonnen werden.. Analytische Daten eines 10-mer:

M_w (gefunden)	M_w (berechnet)	PDI
2163	1972	1.73

FT-IR (KBr): 1854 m, 1771 vs, 1630 m, 1207 m, 1001 s, 922 vs; ¹H-NMR (C_6D_6) δ 5.69 ("t", $J = 1.7$, H_5), 2.63 (m, 2H, $H_{1,1'}$), 2.35 (dxd, 2 H, $J_1 = 2.8$, $J_2 = 1.6$, $H_{2,2'}$), 1.10 (d, $J = 7.8$, H_4), 1.00 (dxt $J_1 = 7.8$, $J_2 = 1.7$, H_3)

Poly(dilithio-endo,endo-[2.2.1]bicyclohept-5-en-2,3-dicarboxylat)₁₀ ¹H-NMR δ 5.57 (m, HC=C, 2 H), 3.12 - 2.92 (m, 4H), 1.88 (m, 1 H), 1.69 (m, 1 H), (breit), ¹³C-NMR (D_2O , ext. vs. C_6D_6) δ 182.9 (CO_2^-), 133.4 (C=C), 129.2, 127.3, 70.2 (Cp), 56.1 ($C_{2,3}$), 44.9 (C_5), 40.5 ($C_{1,4}$), 39.2 ($C_{1,4}$), 29.1 (CH_3).

Poly(endo,endo-[2.2.1]bi-cyclohept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid)-(exo-trans-exo-pentacyclo-[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien) FT-IR (KBr): 1855 m, 1777 vs, 1450 w, 1250 m, 1206 s, 1000 s, 922 vs, 750 m.

Beispiel III

Poly(endo-[2.2.1]bicyclohept-2-en-5-N,N-di(2-pyridyl)carbamid) -quervernetzt

1) **endo-Norborn-2-en-5-N,N-bipyridylcarbamid**: Dipyridylamin (11.1 g, 64.8 mmol), gelöst in 100 ml Methylenchlorid wird im Verlauf von 10 Minuten bei $T = -90^\circ C$ zu einer gut gerührten Lösung von endo-Norborn-2-en-5-carbonsäurechlorid (10.2 mL, 65.2 mmol) in Methylenchlorid (150 mL) gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur 5 Stunden lang gerührt, anschließend auf 15 % NaOH-Lösung gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Diethylether veretzt, zum Sieden erhitzt und über Silica G-60 filtriert. Kristallisation bei $0^\circ C$ ergibt die analysenreine Verbindung. Ausbeute 9.1 g (48 % d. Th.). IR (KBr, cm^{-1}): 2960 bs, 1680 s, 1600 s, 1439 s, 1351 m, 1316 m, 1142 s, 1100 m, 1052 m, 992 s, 770 bs, 669 m, 525 vs. ¹H-NMR: δ 8.44 (dxd, 2 H, $J_1 = 5.3$, $J_2 = 1.3$, $H_{11,17}$), 7.73 (bxd, 2 H, $J_1 = 7.7$, $J_2 = 2$, $H_{13,19}$), 7.42 (d, 2 H, $J = 8.1$, $H_{14,20}$), 7.15 (m, 2 H, $H_{18,12}$), 6.20 (dxd, 1 H, $J_1 = 9$, $J_2 = 3$, H_3), 6.12 (dxd, 1 H, $J_1 = 9$, $J_2 = 3$, H_2), 3.28 (m, 1 H, H_5), 2.88 (broad, 1 H, H_7), 2.80 (breit, 1 H, H_{7b}), 1.54 (m, 2 H, $H_{1,4}$), 1.27 (dxd, 1 H, $J_1 = 8.3$, $J_2 = 2.1$, H_{5a}), 1.05 (d, (breit), $J_1 = 8.3$, H_{5b}); ¹³C-NMR δ 149.0 ($C_{20,14}$), 137.9 ($C_{12,18}$), 137.2 (C_2), 132.6 (C_3), 122.6 ($C_{13,19}$), 121.8 ($C_{11,17}$), 50.0 (C_7), 45.96 (C_4), 44.4 (C_1), 42.7 (C_5), 30.6 (C_6); Elementaranalyse berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O$ ($M_w = 291.35$): C 74.2, H 5.88, N 14.42; gefunden C 74.38, H 6.01, N 14.39. Die Verbindung liegt laut Röntgeneinkristallstrukturanalyse als reines endo-Isomeres vor.

2.) Polymersynthese

Folgende Vorgangsweise ist typisch für alle Copolymere: Der in situ dargestellte Initiator $Mo(N-2,6-i-Pr_2)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ (45 mg, 0.057 mmol, I) wurde unter konstantem Rühren (300 rpm) zu einer Lösung des funktionellen Monomeren (0.6 g, 2.06 mmol, II) in Methylenchlorid (200 ml) zugefügt. Die klare, gelbe Lösung wird innerhalb weniger Minuten trüb. Nach zweistündigem Rühren wird der Quervernetzer (3.0 g, 19.0 mmol, III) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird weitere 2 Stunden gerührt, anschließend wird Benzaldehyd (1 ml, 10 mmol) oder Ferroceninaldehyd (0.25 g, 1.17 mmol) zugesetzt, um die Polymerisation zu terminieren. Nach weiterem vierstündigen Rühren wird das fertige Polymer abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Yield: 3.6 g (100 %).

Wird der Anteil des Quervernetzers unter 50% bezogen auf das Monomer gehalten, werden tw. lösliche, leicht quervernetzte Polymere erhalten. Diese können als Methylenchlorid-Lösung zum statischen coating von PS-DVB verwendet werden. Die geschieht am besten in der Weise, daß das Polymere als Lösung (1g/ 50 ml CH_2Cl_2) auf PS-DVB (10 g) im Verlauf von 1 Stunde unter heftigem Rühren und Verdampfen des Lösungsmittels auf das Trägermaterial aufgebracht wird. Im folgenden (Tabelle 2) sind die nach obigen Vorschriften hergestellten Materialien und ihre charakteristischen Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 2

Dipyridylamin-funktionalisierte Harze					
Harz	Bettvolumen [ml/g]	Quellen ^{c)} %	Kapazität mequiv./g (Y)	spez. Oberfläche m ² /g	Ausbeute (%) ^{*)}
I ^{a)}	1.6	0	0.06	3.2	100
II ^{b)}	2.2	139	1.0	5.8	100
III ^{b)}	2.1	135	0.6	4.3	100

^{a)} statisch gecoatetes PS-DVB (220-440 mesh);

^{b)} A-B-Blockcopolymer (A = funktionelles Monomer, B = Quervernetzer) ("selbstgeträgert");

^{c)} konditioniert in Methanol : Wasser = 20 : 80 (v/v);

^{*)} bezogen auf recycliertes Monomer.

Beweis für den lebenden Charakter der Polymerisation: In einem Schlenkrohr mit 5 Eproutetten inkl. Magnetfisch werden die in der Tabelle angegeben Aliquote an Monomer mit dem Initiator polymerisiert und die lebenden Polymeren mit Ferrocenolaldehyd terminiert. Eine Auftragung M_w gegen eingesetzte Monomer-Äquivalente ergibt eine Gerade mit der Steigung = 1.

Poly(endo-norborn-2-ene-5-N,N-bipyridylcarbamid)₁₀: M_w berechnet. 3240, gefunden (vs. Polystyrol): 3300 g/mol, PDI = 1.8. IR (KBr, cm⁻¹): 2940 m, 1676 s, 1585 s, 1570 s, 1465 s, 1433 s, 1381 m, 1250 bs, 779 m, 746 m. ¹H-NMR: δ 8.39 (m, 2H, H₁₁, 17), 7.71 (m, 2 H = 2, H₁₃, 19), 7.34 (m, 2H, H₁₄, 20), 7.15 (m, 2 H, H₁₈, 12), 5.5 (dxd, 2 H, H_{2,3}), 4.35 (m), 4.06 (m), 4.02 s (Cp), 3.16 (m, 1 H), 2.6 (m, 2 H), 1.93 (dxd, 2 H), 1.38 (m, 2 H) (alle breit); ¹³C-NMR δ 175 (CO), 154.8, 148.9, 138.0, 134.1, 130.3, 127.9, 125.2, 122.6, 121.9, 69.2 (Cp), 47.6, 41.6, 40.8, 40.0, 37.6, 28.0, 22.6.

Poly(endo-norborn-2-ene-5-N,N-bipyridylcarbamide)-(PCTD): M_w gefunden (vs. Polystyrol): 5400000, PDI = 1.18. IR (KBr, cm⁻¹): 2900 bs, 1684 s, 1673 s, 1571 s, 1470 bm, 1436 s, 780 s, 732 s, 618 m.

Beispiel IV

kovalentes Coating von PS-DVB

Formylierung von PS-DVB

(W. E. Truce, Organic Reactions, 1957, 9, 37; E. Campaigne, W. L. Archer, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 989). PS-DVB (220-440 mesh, 20 g) wird in 150 ml o-Dichlorbenzol suspendiert und mit 32.7 ml (424 mmol) Dimethylformamid sowie 20.8 ml (224 mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 2 Stunden auf 100 °C erhitzt und abgekühlt. Nach Hydrolyse mit Natriumacetat wird das formylierte PS-DVB abfiltriert, und ausgiebig mit Wasser, THF sowie Diethylether gewaschen. Semiquantitative IR-Messungen (ν C=O: 1690 cm⁻¹) ergeben eine Kapazität von ca. 5 mmol COH/g PS-DVB.

kovalentes Coating

Eine Lösung von Mo(N-2,6-iPr₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂ (0.40 g, 0.54 mmol) in Diethylether (10 ml) wird zu einer gerührten Lösung von endo-Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid (2.7 g, 16.5 mmol) in 150 ml Dichlormethan gegeben. Nach 15 Minuten werden 8 g Formyliertes PS-DVB (ca. 5 mmol COH/g) zugegeben und die Mischung 12 h lang gerührt. Abschließend wird abfiltriert, mit Dichlormethan (200 ml) und Diethylether (100 ml) gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute: 10.6 g (98.2%). Die kovalent gebundenen, linearen Ketten von Poly(endo-norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid) können mit Natronlauge (100 ml, 10%), in das entsprechende poly-Natriumcarboxylat überführt werden, werden dabei jedoch nicht vom Träger (PS-DVB) abhydrolysiert. Die Kettenlänge (bzw. M_w) von Poly(endo-norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid) kann vor dem Kuppeln mit PS-DVB mittels GPC bestimmt werden.

Beispiel V

Monomersynthesen

5 Umsetzung von endo,endo-Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid mit Valin: exo,exo-N-(1-Carboxy-2-methyl-prop-1-yl)norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureimid

endo,endo-Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid (1.6 g, 9.7 mmol) wurde in einem Schlenk Kolben in ca. 50 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden Valin (1.14 g, 9.7 mmol) und 1 g (10 mmol) Triethylamin (1 g, 10 mmol) gegeben. Das Ganze wurde gerührt und für ca. 17 h auf 120 °C erhitzt. Nun wurde das Toluol abgezogen, wobei eine zähflüssige Substanz zurückbleibt. Der Rückstand wurde mit Wasser und wenig konz. Salzsäure versetzt (Lösung muß stark sauer sein) und die dabei entstehende Emulsion anschließend mit Ether extrahiert. Der Ether wurde eingeeengt und der Rest mit n-Hexan versetzt. Die Lösung wurde in den Gefrierschrank gestellt, die dabei entstandenen Kristalle abfiltriert und mit kaltem n-Hexan gewaschen.

15 Ausbeute: 2.2 g (85 % d. Th.)

IR (KBr, cm^{-1}): 3063 vs., 1745 vs., 1700 vs., 1673 vs., 1460 s., 1340 m., 1325 m., 750 s., 740 s., 680 vs. ^1H -NMR: δ 10.01 (s, broad, 1 H), 6.09 (m, 2 H), 4.26 (d, 1 H, $J = 8$), 3.33 (m, 4 H), 2.49 (sept, 1 H, $J = 7$), 1.61 (dxd, 2 H, $J = 9$), 1.0 (d, 3 H, $J = 7$), 0.77 (d, 3 H, $J = 7$). ^{13}C -NMR: δ 177.27, 173.25, 134.98, 134.64, 57.78, 52.40, 45.93 (1C), 45.77, 45.10, 44.94, 27.75, 20.71, 19.38. Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ ($M_w = 263.29$): ber. C 63.87, H 6.51, N 5.32; gef. C 63.87, H 6.43, N 5.20.

20 exo,exo-N-(1-t-Butoxycarboxy-2-methyl-prop-1-yl)norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureimid: exo,exo-N-(1-Carboxy-3-methyl-prop-1-yl)norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureimid (0.5 g, 1.9 mmol) wurde in Hexan (10 ml) gelöst, Dicyclohexylcarbodiimid (0.4 g, 1.9 mmol) wurde zugegeben und die Mischung wurde 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reaktionslösung wurde t-Butylamine (0.15 ml, 2 mmol) zugefügt und diese 12 Stunden lang gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung eingeeengt und bei -18 °C zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 0.3 g (52 % d. Th.). ^1H -NMR: δ 6.58 (bs, 1 H, NH), 6.02 (m, 2 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 3.90 (d, 2 H, $J = 12$), 3.26 (dxd, 2 H, $J_1 = 2.7$, $J_2 = 1.5$), 2.59 (CHMe_2 , sept, 1 H, $J = 4.9$), 1.62 (dxd, 2 H, $J_1 = 4.0$, $J_2 = 8.5$), 1.26 (s, 9 H, t-Bu), 0.94 (d, 3 H, $J = 6.7$, CH_3), 0.71 (d, 3 H, $J = 6.8$, CH). ^{13}C -NMR: δ 178.5, 167.7, 135.2, 134.8, 65.2, 52.6, 51.3, 45.8, 45.6, 45.3, 28.8, 26.7, 19.8

30 Diels-Alder Reaktion von Furan mit N-(4-(N,N-Dimethylphenyl))-maleinsäureimid: exo,exo-N-(4-(N,N-Dimethylphenyl))-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbonsäureimid: N-(4-(N,N-Dimethylanilin)) maleinsäureimid (2 g, 9.3 mmol) wurde in einem Autoklav in ca. 50 ml Ether gelöst. Anschließend wurde diese Lösung mit einem mehrfachen Überschuß an Furan versetzt und für ca. 24 Stunden auf 90 °C erhitzt. Vor dem Erhitzen wurde die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Autoklav evakuiert. Schon während der Reaktion schied sich ein Teil des neuen Produktes in Form von weißen Kristallen ab. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die dabei auskristallisierte Festsubstanz wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 2.0 g (78 % d. Th.)

35 IR (KBr, cm^{-1}): 3010 s., 2900 s., 1770 m., 1700 s., 1610 m., 1590 w., 1560 m., 1450 m., 1240 m., 825 w., 710 s., 700 s. ^1H -NMR: δ 7.10 (m, 2H), 6.76 (m, 2H), 6.55 (d, 2H, $J = 1$), 5.38 (dxd, 2 H, $J_1 = 1$, $J_2 = 1$), 2.97 (s, 8H). ^{13}C -NMR: δ 170.44, 150.44, 134.26, 127.48, 127.18, 119.72, 112.73, 40.70, 40.59. Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ ($M_w = 284.31$): ber. C 67.59, H 5.67, N 9.85; gef. C 67.38, H 5.46, N 9.75.

45 Diels-Alder Reaktion von Furan mit N-(4-Hydroxyphenyl)-maleinsäureimid: exo,exo-N-(4-hydroxyphenyl)-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbonsäureimid

N-(4-Phenol)-maleinsäureimid (1.5 g, 8 mmol) wurde in einem Autoklaven in ca. 50 ml Ether gelöst und anschließend mit einem mehrfachen Überschuß an Furan versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde nun für ca. 24 Stunden auf 90 °C erhitzt. Vor dem Erhitzen wurde die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Autoklav evakuiert. Schon während der Reaktion schied sich ein Teil des neuen Produktes in Form weißer Kristalle ab. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 4 °C gelagert. Die dabei auskristallisierte Festsubstanz wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 1.9 g (93 % d. Th.). IR (KBr, cm^{-1}): 3650 vs., 1770 s., 1690 vs., 1635 w., 1610 s., 1590 s., 1560 m., 1270 s., 1210 s., 845 m., 730 m., 720 s., 700 s. ^1H -NMR: δ 7.29 (s, 1 H), 7.2 (m, 2 H), 6.88 (m, 2 H), 6.56 (d, 2 H, $J = 1$), 5.22 (dxd, 2 H, $J_1 = 5$, $J_2 = 5$), 2.98 (s, 2 H). ^{13}C -NMR: δ 177.29, 158.09, 137.65, 129.26, 125.50, 116.65, 82.39, 48.65. Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ ($M_w = 257.24$): ber. C 65.37, H 4.31, N 5.44; gef. C 65.08, H 4.46, N 5.36.

Umsetzung von 4-Aminophenol mit Maleinsäure-Anhydrid: Maleinsäuremono-(4-hydroxy)-anilid:

Maleinsäureanhydrid (5 g, 50 mmol) wurde in ca. 50 ml Ether gelöst und mit 4-Aminophenol (5.5 g, 50 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde für ca. 16 h rückflußgekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Die Ausbeute an Maleinsäuremono-(4-hydroxy)-anilid betrug 10.8 g (100 % d. Th.).

- 5 IR (KBr, cm^{-1}): 3670 m, 3200 bs, 1700 w, 1690 s, 1625 w, 1620 s, 1240 w, 1225 w, 1180 m, 1070 m, 840 s, 810 m, 715 bm. Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$ ($M_w = 207.18$): ber. C 57.97, H 4.38, N 6.76; gef. C 57.75, H 4.36, N 6.60.

- Umsetzung von Maleinsäuremono-(4-hydroxy)-anilid: N-(4-Hydroxyphenyl)-maleinsäureimid:** Maleinsäuremono-(4-hydroxy)-anilid (5 g, 24 mmol) wurde in ca. 50 ml Methylenchlorid gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit N,N-Dicyclohexylcarbodiimid (5 g, 24 mmol) versetzt und für ca. 18 h rückflußgekocht. Das dabei entstandene Produkt wurde abfiltriert und mit kaltem Methylenchlorid gewaschen. Der Feststoff, der ein Gemisch aus Dicyclohexylharnstoff und gewünschtem Produkt darstellt, wurde solange mit Acetonitril gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Der zurückbleibende weiße Niederschlag war Dicyclohexylharnstoff und wurde verworfen. Die Acetonitril-Phase wurde einrotiert und der zurückbleibende Feststoff war laut DC feines Produkt. Ausbeute: 3.4 g (75 % d. Th.). IR (KBr, cm^{-1}): 3350 m, 3180 bs, 3060 s, 3020 w, 2890 m, 1760 vs, 1670 s, 1630 w, 1580 s, 1235 s, 1225 s, 805 m, 790 s, 730 vs. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.22 (s, broad, 1 H), 7.12 (m, 2 H), 6.88 (m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 171.44, 157.74, 135.37, 129.52, 124.72, 116.62. Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$ ($M_w = 189.17$): ber. C 63.49, H 3.73, N 7.40; gef. C 63.19, H 3.87, N 7.27.

- Umsetzung von 4-Amino-N,N-dimethylanilin mit Maleinsäure-Anhydrid: Maleinsäuremono-(4-(N,N-dimethyl))-anilid:** Maleinsäureanhydrid (5 g, 50 mmol) wurde in ca. 50 ml Ether gelöst und mit 4-Amino-N,N-dimethylanilin (6.8 g, 50 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde für ca. 16 h rückflußgekocht. Der entstandene Niederschlag wurde nun abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 11.4 g (97 % d. Th.). IR (KBr, cm^{-1}): 3280 m, 3190 m, 3080 bs, 3050 w, 1705 vs, 1695 vs, 1635 s, 1610 s, 1540 w, 1520 bm, 1425 w, 1400 s, 1370 s, 1230 m, 845 vs, 805 vs, 640 s. Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ ($M_w = 234.25$): ber. C 61.53, H 6.02, N 11.96; gef. C 61.54, H 5.92, N 11.90.

- Umsetzung von Maleinsäuremono-(4-(N,N-dimethyl))-anilid zum N-(4-(N,N-dimethyl-anilin)-maleinsäureimid:** Maleinsäuremono-(4-(N,N-dimethyl))-anilid (7 g, 29 mmol) wurde in Essigsäure-Anhydrid gelöst und mit Natriumacetat (1.2 g, 11 mmol) versetzt. Diese Lösung wird unter Rühren für 20 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und 3 mal mit kaltem Wasser gewaschen. Nun wurde der Niederschlag mittels Soxhlet-Apparatur mit n-Hexan extrahiert. Hernach wurde die n-Hexan Phase in den Kühlschrank gestellt, um das Produkt auskristallisieren zu lassen. Der Niederschlag wurde mit kaltem Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3.9 g (61 % d. Th.).

- IR (KBr, cm^{-1}): 3380 bs, 3090 s, 3060 s, 3020 w, 2890 m, 1755 vs, 1670 s, 1580 s, 1230 m, 1220 m, 805 m, 790 s, 730 vs. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.14 (d, 2 H), 6.78 (m, 4 H), 2.98 (s, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 176.18, 150.74, 136.82, 127.39, 120.33, 112.56, 40.64.

- N-Phenyl-maleinsäureimid:** Der erste Schritt der folgenden Reaktion wurde unter Schutzgas und mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Maleinsäure-Anhydrid (5 g, 50 mmol) wurde in ca. 50 ml Ether gelöst und mit Anilin (4.6 g, 50 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde für ca. 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Maleinsäuremonoanilid wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 9.5 g (99 % d. Th.).

- Maleinsäuremonoanilid (9.5 g, 50 mmol) wurde in ca. 20 ml Essigsäure-Anhydrid gelöst und mit Natriumacetat (2 g, 25 mmol) versetzt. Diese Lösung wird unter Rühren für ca. 2 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert, 3 mal mit kaltem Wasser und einmal mit n-Hexan gewaschen. Das Produkt wurde aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 5.4 g (63 % d. Th.).

- IR (KBr, cm^{-1}): 3090 s, 3060 s, 1770 m, 1750 m, 1700 m, 1650 w, 1590 s, 1510 m, 1490 m, 905 s, 830 vs, 760 vs, 690 vs, 685 vs.

- Diels-Alder Reaktion von Furan mit N-Phenyl-maleinsäureimid: exo,exo-N-Phenyl-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbonsäureimid:** N-Phenyl-maleinsäureimid (2.5 g, 14 mmol) wurde in einem Autoklaven in ca. 50 ml Ether gelöst und anschließend mit Furan (2 g, 29 mmol) versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde nun für ca. 6 Stunden auf 90 °C erhitzt. Vor dem Erhitzen wurde die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Autoklav evakuiert. Schon während der Reaktion schied sich ein Teil des neuen Produktes in Form von weißen Kristallen ab. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die dabei auskristallisierte Festsubstanz wurde abfiltriert und mit kaltem Ether gewaschen. Ausbeute: 0.7 g (25 % d. Th.).

- IR (KBr, cm^{-1}): 3060 m, 3020 m, 2990 w, 1775 m, 1695 vs, 1630 w, 1595 m, 1500 s, 1285 s, 920 m, 840 w, 820 m, 750 s, 715 s, 695 s. $^1\text{H-NMR}$: δ 7.34 (m, 5H), 6.54 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 2.98 (s, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ

175.39 , 136.74 , 131.80 , 129.18 , 128.80 , 126.61 , 81.46 , 47.59 . Elementaranalyse für $C_{14}H_{11}NO_3$ (M_w = 241.24): ber. C 69.70, H 4.60, N 5.81; gef. C 69.44, H 4.70, N 5.75.

Polymerisation von *exo,exo*-N-Phenyl-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbonsäureimid mittels $RuCl_2-(PCy_3)_2 (=CHPh)$

Exo,exo-N-Phenyl-norborn-2-en-7-oxo-5,6-dicarbonsäureimid wurde in ca. 5 - 10 ml Methylenchlorid gelöst. $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$ (Cy = Cyclohexyl) wurde in ca. 5 ml Methylenchlorid gelöst und mittels Spritze zur Reaktionslösung zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf ca. 100 ml MeOH gegossen. Ein weißer Niederschlag fällt aus, der abfiltriert und mit MeOH gewaschen wird.

Ansatzgröße, Initiatormenge, GPC-Daten und Ausbeuten sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Monomer	Initiator	M_p	M_n	M_w	PDI	M_w berechnet	Ausbeute (%)
150 mg (0.62 mmol)	10.2 mg (0.012 mmol)	19276	15323	1690	1.11	12050	73
100 mg (0.42 mmol)	11 mg (0.014 mmol)	14016	11839	15071	1.15	7230	75

Die GPC-Daten wurden mittels UV-Detektion ermittelt.

Applikationsbeispiel I

Anreicherung basischer, aromatischer Substanzen aus wässriger Lösung

Die Durchbruchskurven wurden mit dem jeweils angegebenen Harz im angegebenen Lösungsmittel ermittelt und die einzelnen Substanzen mittels GC-MS detektiert bzw. quantifiziert. Hierbei wurden die in der Tabelle angegebene Menge des jeweiligen Harzes mit 1 ml Portionen einer Mischlösung der angegebenen Analyten versetzt. Ausgewählte Durchbruchskurven sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Beispiele zeigen, daß die neuen Polymeren ausgezeichnete Wiederfindungsraten für die untersuchten Amine besitzen (Tabelle 2). Des weiteren konnte der hohe reversed-Phase Anteil der Phasen demonstriert werden (Tabelle 3), indem die Wiederfindungen bzw. Durchbruchskurven an underivatisiertem Polymer durchgeführt wurden.

Tabelle 2

Wiederfindungsraten für ausgewählte Aniline und Lutidine im Vergleich mit kommerziell erhältlichen Silika gebunden Carboxylatphasen; Harz C (3.9 mequiv./g).					
#	Amin	500 mg Silika-CO ₂ H c) Wiederfindung ± s a)	100 mg Harz C Wiederfindung ± s a)	90 mg Harz C Wiederfindung ± s b)	k' d) für Harz C
1	2,6-Lutidin	70±6	100 ± 8.8	32 ± 5	-
2	2,4-Lutidin	79±23	103 ± 8.3	69 ± 13	-
3	Anilin	5±1	20 ± 1.8	6 ± 1	-
4	N-Methylanilin	69±11	101 ± 8.0	33 ± 1	92±32
5	N,N-Dimethylanilin	86±6	101 ± 6.6	84 ± 12	119±18
6	2-Chloranilin	0	95 ± 6.3	41 ± 4	89±10
7	2,6-Dimethylamin	0	97 ± 6.6	40 ± 8	69±2
8	3-Chloranilin	0	63 ± 4.6	28 ± 2	225±41
9	2-Aminobenzonitril	0	31 ± 6.2	14 ± 1	61±8
10	3-Aminobenzonitril	0	13 ± 2.1	7 ± 1	-
11	2-Nitroanilin	0	100 ± 6.5	50 ± 1	-
12	2,6-di-i-Propylanilin	86±15	102 ± 5.9	109 ± 11	1080
13	4-Aminobenzonitril	0	8 ± 1.0	6 ± 1	66±12
14	3-Nitroanilin	0	44 ± 3.8	13 ± 2	113±28
15	1-Naphtylamin	35±4	61 ± 2.6	21 ± 4	309±66
16	Diphenylamin	90±9	105 ± 4.6	96 ± 5	2335

a) Ermittelt in Methanol : Wasser = 20 : 80 (v/v), Mischstandard (je 10 ppm 1-16);

b) Ermittelt in Wasser mit 1000 mL Mischstandard (je 50 ppb 1 - 16),

c) ICT-Bond-elut, Kapazität: ca. 1 mequiv./g.

d) Ermittelt nach Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Varga-Puchony, Z., Hlavay, J., J. *Chromatogr. A*, 1995, 693, 217.

Tabelle 3

Untersuchung des Reversed-Phase Charakters der Harze		
#	Mix a) AMIN	100 mg Resin C Wiederfindung \pm s b)
1	2,6-Lutidin	91 \pm 1
2	2,4-Lutidin	97 \pm 10
3	Anilin	10 \pm 1
4	N-Methylanilin	66 \pm 4
5	N,N-Dimethylanilin	83 \pm 12
6	2-Chloranilin	15 \pm 1
7	2,6-Dimethylanilin	15 \pm 0
8	3-Chloranilin	22 \pm 4
9	2-Aminobenzonitril	1 \pm 0
10	3-Aminobenzonitril	7 \pm 2
11	2-Nitroanilin	55 \pm 2
12	2,6-Di-i-propylanilin	78 \pm 7
13	4-Aminobenzonitril	3 \pm 0
14	3-Nitroanilin	14 \pm 0
15	1-Naphthylamin	23 \pm 5
16	Diphenylamin	104 \pm 4

a) MeOH : Wasser = 20 : 80 (v/v), 5 ml Mischstandard je 10 ppm 1-16

b) Polymer C, 3.75 mequiv./g.

Applikationsbeispiel II

Stark basische, flüchtige aliphatische Substanzen: Anreicherung aus der Luft

Tabelle 4

Bettvolumen 60 mg Polymer C (3.75 mequiv./g), a) Elution mit Methanol/Triethylamin, b) Ermittelt in Ethylacetat			
MIX Amin	Wiederfindung \pm s a) (METHANOL)	k' b)	Wiederfindung \pm s a) (LUFT)
Pentamethyldiethylentriamin	120.3 \pm 3.6		105.7 \pm 10.4
DABCO	105.4 \pm 3.0		98.6 \pm 7.8
Dimorpholinodiethylether	121.5 \pm 0.5		-

Applikationsbeispiel III

Anreicherung von Lanthaniden

Die oben beschriebenen COOH-funktionalisierten Harze A-E können zur selektiven Anreicherung von Lanthaniden aus radioaktiven Abfällen bzw. aus Gesteinsaufschlüssen herangezogen werden. Eine selektive Anreicherung der Metalle Y, La-Lu ist hier vor allem zum Zweck einer quantitativen Analyse notwendig. Die verwendeten Carboxylat-funktionalisierten Harze zeigen eine extrem große und selektive Affinität zu den Metallionen Y, La-Lu. Die restlichen störenden Metallionen (vor allem Fe, Co, Ni, Al, Ca, Sr, Ba) des Periodensystems werden auch in großen Überschüssen (1000 fach) entweder nicht oder in geringem Ausmaß zurückgehalten. Unter Verwendung geeigneter Maskierungsmittel (z.B.: 5-Sulfosalicylsäure) kann diese Restabsorption praktisch vollständig unterdrückt werden.

Tabelle 5

5

10

Wiederfindungsraten (%) für La-Lu bei verschiedenen pH-Werten auf Harz E (300 mg); Mischstandard (je 0.4 ppm La-Lu (ohne Pm) in 1N HNO ₃). pH wurde mittels eines Phosphat-Puffers eingestellt.														
Metall	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
pH = 4.5	40	44	46	50	50	50	41	41	43	43	41	38	39	28
pH = 5.5	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Applikationsbeispiel IV

15 Übergangsmetalle aus wässriger Lösung Anreicherung von Cu (II), Ag (I)

Tabelle 6

20

25

Mögliche Extraktion der Metallionen Re(VII), Fe(III), Ru(III), Os(III), Co(II), Rh(II), Ir(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Ag(I) eines Mischstandards (10 ppm) aus Wasser (pH = 5.6)													
Metall	Re ⁷⁺	Fe ³⁺	Ru ³⁺	Os ⁴⁺	Co ³⁺	Rh ³⁺	Ir ³⁺	Ni ²⁺	Pd ²⁺	Pt ²⁺	Cu ²⁺	Hg	Ag ⁺
Extraktion	-	-	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-

Tabelle 7

Selektive Extraktion der Metallionen Re(VII), Fe(III), Ru(III), Os(III), Co(II), Rh(II), Ir(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Ag(I) eines Mischstandards (10 ppm) aus Wasser (pH = 5,8) in Gegenwart von Acetat (56 mM).												
Metall	Re ⁷⁺	Fe ³⁺	Ru ³⁺	Os ⁴⁺	Co ³⁺	Rh ³⁺	Ir ³⁺	Ni ²⁺	Pd ²⁺	Pt ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺
Extraktion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

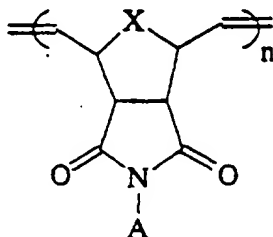
Patentansprüche

1. Verwendung von Polymeren oder Copolymeren von Norbornenen, 7-Oxanorbornenen oder Norbornadienen (Verbindungstyp I-III) als Trennmaterial in Trennverfahren wie der Chromatographie, Festphasenextraktion oder Elektrophorese, aber auch in der Luft- und Abwasseraufbereitung.
2. Verwendung von Polymeren und Copolymeren nach Anspruch 1, mit der Maßgabe, daß in der nachstehenden Formel



- A und B getrennt oder miteinander verbunden sein können und Wasserstoff, eine C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkyloxy-, Aryl-, Aryloxy, C_1 - C_{18} -Alkenyl-, C_1 - C_{18} -Arylalkyl, C_1 - C_{18} -Alkylaryl-, C_1 - C_{18} -Arylalkenyl- oder eine Halogengruppe, C_1 - C_{18} -Hydroxyalkyl, (poly)-Hydroxyphenyl, C_1 - C_{18} -Hydroxyalkylaryl, C_1 - C_{18} -Aminoalkyl, (C_1-C_{18}) -mono- oder di- $(C_1-C_{18}$ -Alkyl)aminoalkyl, C_1 - C_{18} -Cyanoalkyl, Cyanoaryl sowie eine Carboxylat- C_1 - C_{18} - Alkylcarboxylat, C_1 - C_{18} -Alkylcarboxyl, N,N-Dipyridylamin, N- C_1 - C_{18} -Alkyl-N,N-dipyridylamin, N,N-Dipyridylcarbamid oder C_1 - C_{18} -Alkyl-N,N-dipyridylcarbonsäureamid bedeuten können und X Sauerstoff oder eine Methylen- bzw. eine wie für A bzw. B beschriebene einfach oder doppelt substituierte Methylen-Gruppe bedeutet, wobei besonders bevorzugt als Reste A oder B eine Carboxylat-, Dipyridylamin oder Dipyridylamid-Gruppe sowie N-substituierte 7-Oxanorborn-2-endicarbonsäureimide und Norborn-2-en-5,6-dicarbonsäureimide sind.

3. Verwendung von Polymeren und Copolymeren nach Anspruch 1, mit der Maßgabe, daß in der nachstehenden Formel



A sowie X eine aus dem Anspruch 2 für A und/oder B genannten Gruppen tragen.

4. Verwendung von Polymeren und Copolymeren nach Anspruch 1, mit der Maßgabe, daß A oder B eine chelierende Gruppe (z. B. Hydroxychinolin), ein Hapten oder ein Enzym zur Antigen-Antikörper Reaktion bedeuten.
5. Verwendung von höhervernetzten Polymeren nach Anspruch 1 - 3 als selbst die für die Trennverfahren geeignete Matrix bildende Partikel.
6. Verwendung der Polymeren nach Anspruch 1 - 3 für das kovalente oder statische Überziehen von anorganischen und organischen Trägermaterialien (z.B. Silika, Alox, Titandioxid, Zirkondioxid, Polystyrol-Divinylbenzol).

AT 404 099 B

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)

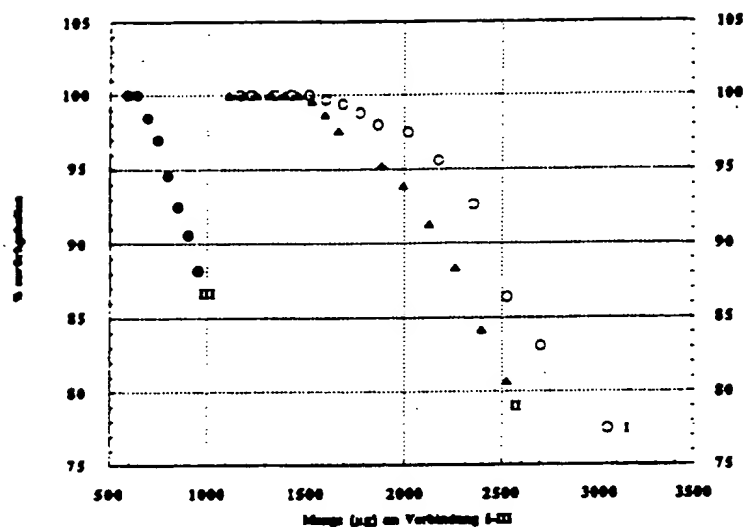


Abbildung 1. Durchbruchskurven für Pentamethyldiethylentriamin (I), Diazabicyclooctan (DABCO, II), N,N-Dimorpholinodiethylether (III), einzeln ermittelt auf Polymer C (30 mg, 3.9 mequiv./g).

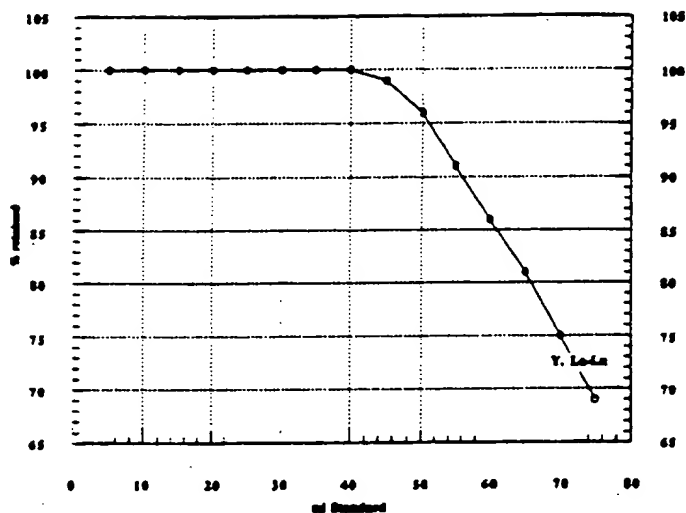


Abb.2: Durchbruchskurve Summe Y, La-Lu auf Harz E (300 mg). Mischstandard: je 10 ppm
Y, La-Lu.

S1 1 PN='AT 404099'
? t s l / 9 / 1

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011906276 **Image available**
WPI Acc No: 1998-323186/199829
XRAM Acc No: C98-107942
XRPX Acc No: N98-272396

**Norbornene-type polymers used as separation material for chromatography,
etc. - comprise polymers and copolymers of norbornene, 7-oxa- norbornene
or norbornadiene compounds**

Patent Assignee: BONN G K (BONN-I); BUCHMEISER M R (BUCH-I)

Inventor: BONN G K; BUCHMEISER M R

Number of Countries: 019 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
AT 9602209	A	19980115	AT 962209	A	19961218	199829 B
WO 9827423	A1	19980625	WO 97AT278	A	19971217	199831
AT 404099	B	19980715	AT 962209	A	19961218	199833
EP 888537	A1	19990107	EP 97948632	A	19971217	199906
			WO 97AT278	A	19971217	

Priority Applications (No Type Date): AT 962209 A 19961218

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

AT 9602209 A 28 B01J-020/26

WO 9827423 A1 G 36 G01N-030/48

Designated States (National): US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC

NL PT SE

AT 404099 B B01J-020/26 Previous Publ. patent AT 9602209

EP 888537 A1 G G01N-030/48 Based on patent WO 9827423

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI

Abstract (Basic): AT 9602209 A

The use of (co)polymers (I) of norbornenes (II), 7-oxanorbornenes (III) or norbornadienes (IV) as transfer agent in separating processes, e.g. chromatography, solid phase extraction or electrophoresis and also in air and waste liquor treatment, is claimed.

ADVANTAGE - (I) can be produced with the required structure, especially discrete particles or coatings on particles giving the required physical properties.

Dwg.0/2

WO 9827423 A

The use of (co)polymers of norbornene, 7-oxa-norbornene or norbornadienes (compounds type I-III) as separation material in processes such as chromatography, solid-phase extraction or electrophoresis, and also air and waste water treatment, is claimed.

These (co)polymers contain groups of the following formulae (I) and (II), in which A and B may be separate or combined together, i.e. H, halogen, 1-18C alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, alkenyl, aralkyl, alkaryl, aralkenyl, hydroxyalkyl, hydroxy-alkaryl, aminoalkyl, cyanoalkyl or alkylcarboxyl, (poly)- hydroxyphenyl, mono- or di-(1-18C

alkyl)-aminoalkyl, cyanoaryl, carboxylate, 1-18C alkyl carboxylate, N, N-dipyridylamine, N-(1-18C alkyl)- N,N-dipyridyl-amine, N, N-dipyridyl-carbamide or (1-18C alkyl)-N, N-dipyridyl-carbonic acid amide; X = O or CH₂ (optionally mono- or di-substituted as for A and B); preferred A or B = carboxylate, dipyridylamine, dipyridyl amide, N-substituted 7-oxa-norborn-2-ene- dicarboxylic acid imide or norborn-2-ene- 5,6-dicarboxylic acid imide. Or, the polymers may contain groups of formula (III), in which A and X represent one of the groups listed for A and B above.

A or B may also be chelating groups (e.g. hydroxy-quinoline), haptens or enzymes for antigen-antibody reactions.

Highly crosslinked polymers of this type may be used in the form of particles which themselves form the matrix for the separation process, or they may be used for the covalent or static coating of inorganic or organic supports, e.g. silica, aluminium oxide, titanium or zirconium dioxide, or poly(styrene-divinylbenzene).

ADVANTAGE - Suitable choice of monomers and degree of crosslinking enables the production of (co)polymers based on (I-III) in forms suitable for use in separation processes, i.e. as discrete active particles or coatings on particles of a supporting material.

Dwg.0/2

Title Terms: NORBORNENE; TYPE; POLYMER; SEPARATE; MATERIAL; CHROMATOGRAPHY; COMPRISE; POLYMER; COPOLYMER; NORBORNENE; OXA; NORBORNENE; NORBORNADIENE; COMPOUND

Derwent Class: A18; A26; A88; D15; J01; J04; S03

International Patent Class (Main): B01J-020/26

International Patent Class (Additional): B01D-059/22; B01J-020/28;

B01J-020/30; B01J-020/32; G01N-030/48

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-B; A04-D; A04-D09; A04-F; A04-G; J01-D01A; J01-E03A; J03-C; J04-B01C; A04-A03; A04-C; A04-D01; A04-E01; A04-F01; A12-W11A; D04-A01P

Manual Codes (EPI/S-X): S03-E03E; S03-E09C

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0022-R D01 D51 D53 D02 D05 D16 D13 D24 D22 D32 D77 D42 F34
D18-R F27 F26 F28 7A-R D69 F08 F07 F09 F12 D63 F89 F41 F90 N- 5A
D41 D23 F78 F29 F31 F30 F32 F33 F10 F91 D76 D86 D87 D88 D89 D90 D91
D92 D93 D94 D95 D34 D35 D11 D10 D19 D18; S9999 S1456-R; H0000;
H0011-R; P0066; P0055; P0044; M9999 M2073; L9999 L2573 L2506; L9999
L2528 L2506; L9999 L2664 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999 L2755
L2733

002 018; G0817-R D01 D51 D54 D02 D05 D16 D13 D24 D22 D32 D77 D42 D18-R
D69 D63 D41 D23 D59 D76 F34 F27 F26 F28 F29 F31 F30 F32 F33 F08 F07
F09 F10 F12 F89 F41 F90 F91 F78 N- 5A 7A-R D86 D87 D88 D89 D90 D91
D92 D93 D94 D95 D57 D34 D35 D12 D10 D11 D19 D18; S9999 S1456-R;
H0000; H0011-R; P0066; P0055; P0044; M9999 M2073; L9999 L2573 L2506
; L9999 L2528 L2506; L9999 L2664 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999
L2755 L2733

003 018; D05 D07 D25 D22 D33 D78 D42 D41 D45 D18-R D69 D63 D35 D59 D76
F34 F27 F26 F28 F29 F31 F30 F32 F33 F08 F07 F09 F10 F12 F89 F41 F90
F91 F78 F72 N- 5A 7A-R D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 G0022-R D01
D51 D53 D34 D11 D10 D19 D18; S9999 S1456-R; H0000; H0011-R; P0066;
P0055; P0044; M9999 M2073; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506;
L9999 L2664 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999 L2755 L2733

004 018; G0986 G0975 D01 D51 D55 D02 D05 D07 D25 D22 D16 D13 D24 D32
 D33 D34 D35 D23 D76 D78 D41 D42 D45 D77 D18-R D63 D69 D59 D57 D12
 D10 F34 F27 F26 F28 F29 F31 F30 F32 F33 F08 F07 F09 F10 F12 F89 F41
 F90 F91 F72 F78 N- 5A 7A-R D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 D11
 D19 D18; S9999 S1456-R; H0000; H0011-R; P0066; P0055; P0044; M9999
 M2073; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; L9999 L2664 L2506;
 L9999 L2744 L2733; L9999 L2755 L2733
 005 018; G0817-R D01 D51 D54 D07 D25 D22 D33 D34 D35 D11 D10 D19 D18
 D57 D05 D76 D78 D41 D42 D45 D18-R D69 D63 D23 D59 D12 F34 F27 F26
 F28 F29 F31 F30 F32 F33 F08 F07 F09 F10 F12 F89 F41 F90 F91 F78 F72
 N- 5A 7A-R D90 D91 D92 D93 D94 D95; S9999 S1456-R; H0000; H0011-R;
 P0066; P0055; P0044; M9999 M2073; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528
 L2506; L9999 L2664 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999 L2755 L2733
 006 018; ND01; Q9999 Q7794-R; Q9999 Q7807 Q7794; K9950; Q9999 Q6951-R
 Q6939; Q9999 Q6973 Q6939
 007 018; K9676-R; K9687 K9676; K9712 K9676; K9610 K9483; K9574 K9483;
 K9483-R; Q9999 Q7114-R; N9999 N6848 N6655; N9999 N6882 N6655; N9999
 N6804-R N6655; K9949; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B5210 B5185
 B4740; ND04
 008 018; D01 D11 D10 D19 D18 D76 D50 D32 D69 F- 7A O- 6A Mo 6B Tr F09
 F07 D68 D95; C999 C102 C000; C999 C328
 009 018; R00345 G1978 D01 D11 D10 D50 D69 D81 Cl 7A; A999 A475
 <02>
 001 018; G0851 G0840 G0817 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D54 D58 D76
 D90; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
 D88; H0022 H0011; P1741 ; P1774
 002 018; ND01; Q9999 Q7794-R; Q9999 Q7807 Q7794; K9950; Q9999 Q6951-R
 Q6939; Q9999 Q6973 Q6939
 003 018; K9676-R; K9687 K9676; K9574 K9483; B9999 B5447 B5414 B5403
 B5276